

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION**Publication number:** JP57182350**Publication date:** 1982-11-10**Inventor:** HIROSE TOSHIBUMI; TAKASE JIYUNJI; ISAYAMA KATSUHIKO**Applicant:** KANEKA FUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- international: C09K3/10; C08K3/10; C08K5/54; C08K5/544;
C08L71/00; C08L71/02; C08L101/10; C09D171/00;
C09J171/00; C09K3/10; C08K3/00; C08K5/00;
C08L71/00; C08L101/00; C09D171/00; C09J171/00;
(IPC1-7): C08K5/54; C08L71/00; C09D3/82; C09J3/16;
C09K3/10

- european:

Application number: JP19810068038 19810506**Priority number(s):** JP19810068038 19810506**Report a data error here****Abstract of JP57182350**

PURPOSE: To provide a one-component type compsn. consisting of a specified polymer, an amino group-substd. silane compd. and a curing catalyst, having excellent storage stability for a long period in a sealed state and curing rapidly to form a rubbery substance with excellent adhesiveness upon exposure to moisture. **CONSTITUTION:** The titled compsn. is prepared by adding 0.01-20pts.wt. amino group-substd. silane compd. [e.g. H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃] and 0.01-10pts.wt. curing catalyst (e.g. tin octylate) to 100pts.wt. polyether polymer having a chemically linked repeating unit of formula I in the main chain (wherein R' is 1-4C divalent alkylene) and a hydrolyzable silicone functional group of formula II at the terminal (wherein Z is -R-, -ROR-, etc.; R is 1-20C divalent hydrocarbon group; R<2> is substd. or unsubstd. 1-20C univalent organic group; R<3> is R<1> or organosiloxyl; R<4> is 1-20C satd. or unsatd. univalent hydrocarbon group; X is halogen, alkoxy group, etc.; a is 0.1; b and c are 0-2; m is 0-18).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-182350

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 行内整理番号
 C 08 L 71/00 6516-4 J
 C 08 K 5/54 7342-4 J
 C 09 J 3/16 7102-4 J
 // C 09 D 3/82 6779-4 J
 C 09 K 3/10 6526-4 H

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月10日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 室温硬化性組成物

⑮ 特 願 昭56-68038
 ⑯ 出 願 昭56(1981)5月6日
 ⑰ 発明者 広瀬俊文
 神戸市垂水区舞子台6丁目6番
 5-21
 ⑱ 発明者 高瀬純治

神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96
 -1三青荘

⑲ 発明者 謎山克彦
 神戸市北区筑紫ヶ丘4-8-7
 ⑳ 出願人 鐘淵化学工業株式会社
 大阪市北区中之島3丁目2番4
 号
 ㉑ 代理人 弁理士 浅野真一

明細書

1. 発明の名称
室温硬化性組成物
2. 特許請求の範囲
 1. (a) 架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有し主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 100重量部
 - (b) アミノ基置換シラン系化合物 0.01~2.0重量部
 - (c) 硬化触媒 0.01~1.0重量部

を配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物。
2. 架橋可能な加水分解性シリコン官能基が、アルコキシリル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. ポリエーテルが本質的にポリオキシプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
4. アミノ基置換シラン系化合物が、アミノ基置換アルコキシシランまたはその誘導体化合

物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、室温硬化性組成物に係り、特に密封下では長期間安定であり湿気にさらすことにより急速に硬化してゴム状物質に変換する1液型変成シリコーン系ゴム組成物に関する。とりわけ、種々の被着体に対しすぐれた接着性を有する1液型室温硬化性変成シリコーンゴム組成物を提供するものである。

従来、室温硬化性組成物としては、2液型と1液型が知られているが、2液型は使用時に主剤と硬化剤とを所定の割合で混合して用いる必要があり、このような煩雑な混合操作を必要としない1液型は作業性の上で大きな利点を有している。

この種の1液型室温硬化性ゴムとしては、従来、シリコーン系、ウレタン系、ポリサルファイド系、更に変成シリコーン系が知られている。シリコーン1液は一般に硬化が速く、耐候性に優れているという特長を有しているが、石材を汚

染する、表面塗装性が悪い、静電気によるホコリの付着がある、カビが発生し易い、高価であるという欠点を有している。又、ウレタン1液は安価ではあるが一般に硬化が遅く、表面にペドノキが長期間残る、貯蔵安定性に劣る、耐候性、耐熱性、接着性に難がある、黄変する、発泡するという欠点を有している。又、ポリサルファイド1液は過酸化鉛、過酸化カルシウム、過酸化バリウム等の過酸化物を添加する必要があり、毒性、貯蔵安定性、耐熱性、動的耐候性に難がある。又、長期保存後に使用した場合は硬化不良を起す場合がある。

一方、变成シリコーン1液は貯蔵安定性、防カビ性等に優れておりシリコン1液のように石材汚染性もなく、ウレタン1液のように表面タックが残ることもない。しかしながら特に末端がアルコキシランタイプの变成シリコーン1液の場合、被着体に対する接着力が充分でなく、多くの場合プライマー処理を施す必要があつた。周知のようにプライマー処理を施すこととは中高

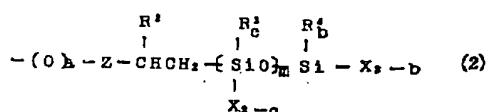
本発明で使用する末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体とは、

主鎖が本質的に、式



(式中、 R^1 は炭素数が1～4である2価のアルキレン基)

で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、かつ末端官能基が、式



(式中、 Z は $-R-$ 、 $-ROR-$ 、 $-ROOC-$ 、 $-R-C-$ 、 $-RNHC-$ 及び $-C-$ （式中、 \square は同種又は異種の炭素数1～20の2価の炭化水素基）、 R^1 は水素又は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基、 R^2 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はオルガノシリ

層又は超高層の建造物のように厳密な施工管理のもとに作業が行なわれる場合を除いてしばしば煩雑な作業としてこれを省略することが多く、とりわけ一般家庭用途に使用される場合は、プライマー処理なしで種々の被着体の上に強固に接着することが要求されている。

本発明は、变成シリコーン1液の従来のかかる欠点を解決し、種々の被着体の上にプライマーなしでも強固な接着力を有する变成シリコーン1液室温硬化性組成物を提供するものである。

すなわち本発明は、

(a) 末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 100重量部

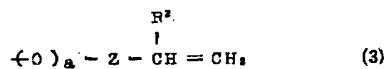
(b) アミノ基置換シラン系化合物 0.01～2.0重量部

(c) 硬化触媒 0.01～1.0重量部

を配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物に関する。

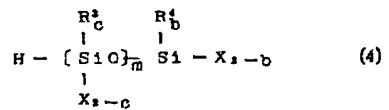
キシ基、 R^1 は炭素数1～20の飽和又は不飽和の1価の炭化水素基、 a は0又は1の整数、 b は0、1又は2の整数、 m は0、1又は2の整数、 n は0～18の整数、 X はハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシロキシ基、アミノ基、アミノオキシ基、オキシム基、アミド基から選ばれる基又は原子)で示される重合体をさす。

これらの重合体は、たとえば末端に式



(式中、 Z 、 R^1 、 a は前記に同じ)

を有するポリエーテルに、式



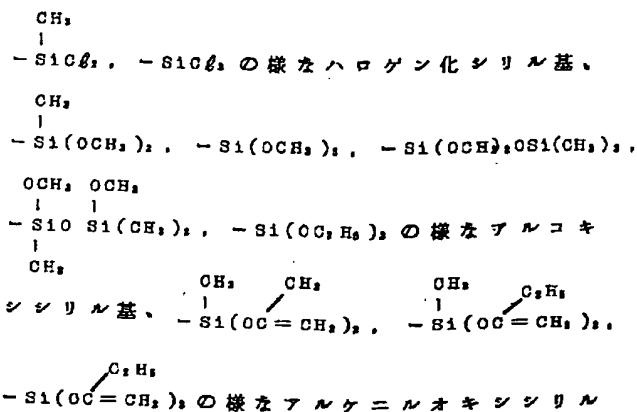
(式中 R^1 、 R^2 、 b 、 m 、 X は前記に同じ)で示される化合物を塩化白金酸のような公知のヒドロシリル化触媒を用いて室温ないし200℃で反応させることにより容易に得ることが出

来る。

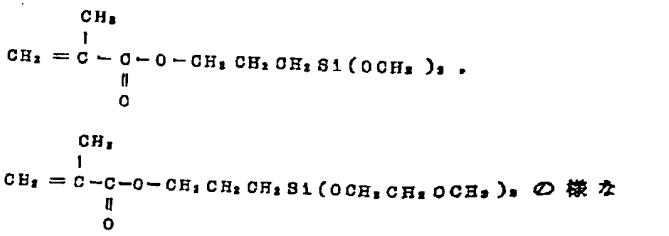
式 $-R'-O-(1)$ で示される化学的に結合された繰返し単位には、例えば $-CH_2O-$, $-CH_2OH_2O-$,

$\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ -CH-CH_2O-, \quad CH_2CH_2O-, \quad -CH_2CH_2CH_2O- \end{array}$ などが具体的に挙げられる。これらは単独及び混合の形で用いられるが、特にポリオキシプロピレンがよい。

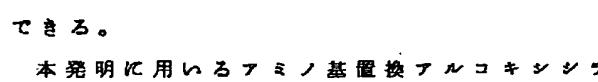
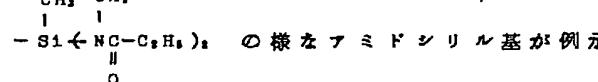
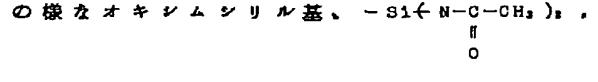
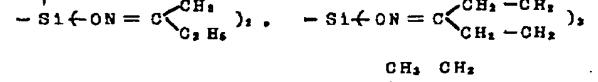
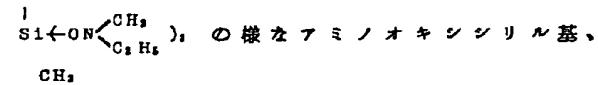
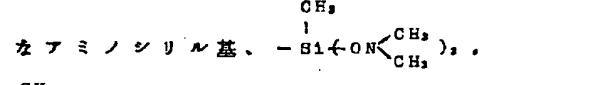
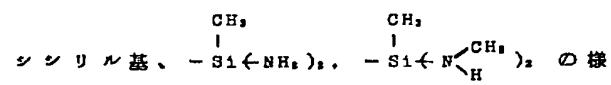
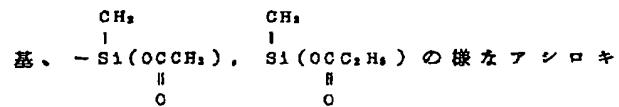
末端の加水分解性シリコーン官能基を具体的に例示すると、



合物を具体的に例示すると、 $H_2NCH_2CH_2OH_2Si(OCH_3)_2$, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_2$, CH_2
 $(CH_2)_2O, SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2OCH_2Si(OCH_3)_2$, 等のアミノ基置換アルコキシラン及び、上記アミノ基置換アルコキシランと $\Delta CH_2OCH_2CH_2OH_2Si(OCH_3)_2$, $O-\text{CH}_2\text{CH}_2Si(OCH_3)_2$ の様なエポキシラン化合物との反応物又は、



メタクリルオキシラン化合物との反応物が挙げられる。アミノ基置換アルコキシランとエポキシラン化合物又は、アクリロイルシラン化合物との反応は、アミノ基置換アルコキシラン 1 モルに対し、当該シラン化合物を 0.2 ~



できる。

本発明に用いるアミノ基置換アルコキシラン又はアミノ基置換アルコキシラン誘導体化

5 モルを混合し室温ないし 180 °C の範囲で 1 ~ 8 時間攪拌することによつて容易に得ることができる。

上記アミノ基置換アルコキシラン又は、アミノ基置換アルコキシラン誘導体化合物は、末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基を有するポリエーテル重合体 100 重量部に対し 0.01 ~ 2.0 重量部使用されるのが好ましい。0.01 重量部末端では期待される接着性が発現しにくいし、2.0 重量部をとえると硬化後のゴム物性に悪影響を与えるからである。

本発明では硬化触媒が、前記ポリエーテル重合体に対し 0.01 ~ 1.0 重量部使用されるが、使用される硬化触媒を具体的に例示すると、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイドの様なスズ化合物、テトラブトキシチタン、テトライソプロピルオキシチタン、の様なチタン酸エステル化合物、アミン等

特開昭57-182350(4)

が用いられる。

本発明によれば、变成シリコーン系1液組成物の接着性は著しく向上し、ガラス、石材、金属はもとより、プラスチック、木材に対しても強い接着強度を有する室温硬化性組成物が得られる。

本発明の組成物は更に種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、シリカ、珪酸アルミ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック等が使用される。可塑剤としては、例えばジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油、その他通常のものが用いられる。添加剤としては、水添ヒマシ油、有機ペントナイト等のタレ防止剤、着色剤、老化防止剤等が用いられる。

このようにして得られた組成物は、実質的に水分の存在しない状態で調製した後、密封下に貯蔵される。貯蔵期間中は硬化は進行せず、こ

れを容器から取り出し大気に曝すことにより、すみやかに表面より硬化が進行するので建物、自動車、船舶、土木工事等の弾性シーリング材として有用であり、更に注型ゴム、型取り用材料、塗料、接着剤としても使用できる。

以下本発明を実施例で具体的に述べる。

比較例1



全末端の80%に $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8200のオキシプロピレン重合体100重量部、炭酸カルシウム140重量部、DOP3.0重量部、酸化チタン2.0重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤ステレン化フェノール1重量部、ジブチルスズジラウレート1重量部を実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。

比較例2～4

比較例1の組成に更に、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本ユニカー) 1重量部、又は

CH_3
 $\text{CH}_2=\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本
ユニカー) 24.8gを投入し、120℃で3.5

時間N₂気流下で攪拌し反応物を得た。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからアクリロイル基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確めた。

実施例1～4

比較例1の組成に更に $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本ユニカー) 0.5重量部又は $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1100$ 、日本ユニカー) 0.5重量部又は参考例1で得られた生成物1重量部又は参考例2で得られた生成物1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。これらの組成物は密封下では長期間安定であり、湿気にさらすことにより直ちに硬化を開始して良好なゴム弹性体に変化した。実施例1～4及び比較例1～4で得た各室温硬化性組成物の特性値

CH_3
 $\text{CH}_2=\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本
ユニカー) 1重量部、又は $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し、室温硬化性組成物を得た。

参考例1

N₂置換した200mlのナスフラスコに
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本
ユニカー) 22.2g及び $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本
ユニカー) 25.6gを投入し、130℃で3時間N₂気流下で攪拌し反応を行なつた。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからエポキシ基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確かめた。

参考例2

N₂置換した200mlのナスフラスコに
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{A}1120$ 、日本
ユニカー) 22.2g及び

特開昭57-182350(5)

引張接着強度 (kg/cm²) : JIS 5758 (C準じて) 型試験体を作成し、25℃ 60% 湿度で 14 日間養生した後、更に 30℃ で 14 日間養生したのち、50mm/min の速度で引張試験を行なつた。

接着状態: CF 硬化物自身が破壊した状態 (総集破壊)

AF 被着体と硬化物の接着面で剥離が生じた状態 (接着破壊)

特許出願人 錦源化学工業株式会社

代理人 弁理士 清野 真一

を表-1 に示す。

表 1

		実施例(本発明)				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
接着付与成分	A1120	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	A1100	—	0.5	—	—	—	—	—	—
	A1120/A187 反応物	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	A1120/A174 反応物	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	A187	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	A174	—	—	—	—	—	—	1.0	—
	A189	—	—	—	—	—	—	—	1.0
被着体 I	引張接着強度 (kg/cm ²)	7.5	7.2	7.2	7.6	4.0	4.5	5.2	2.7
	接着状態	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
II	"	8.6	7.6	7.9	8.1	2.0	2.8	2.3	4.5
	"	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
III	"	8.8	7.2	8.0	7.2	2.3	2.6	2.4	2.7
	"	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF

被着体 I : ガラス

" II : 鋼板酸化アルミ

" III : アクリル焼付塗装板

昭 60.1.14 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第 68038号(特開昭57-182350号 昭和57年11月10日
発行 公開特許公報 57-1824号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. C.I.*	識別記号	序内整理番号
C08L 71/00		8319-4J
C08K 5/54		6681-4J
C09J 3/16		7102-4J
// C09D 3/82		6516-4J
C09K 3/10		7419-4H

手続補正書(自第)

昭和59年7月30日

特許庁長官 志賀 学 殿



1. 事件の表示

昭和56年特許願第 68038号

2. 発明の名称 塗温硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

氏名(名前) (094) 鎌淵化学工業株式会社

代表者 高田 敏



4. 代理人

住所 大阪市西区京町堀1丁目13番2号
藤原ビル5階

氏名 (6983) 介理士 浅野 寛一



5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の聲明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

5段末行、"オルガ"を"トリオルガ"に訂正す。
6段下から2行、"塗温硬化性組成物"を"塗温が5
200℃の温度範囲で"に訂正す。
8段下から3行、"でさる"に次に"等は取り扱いが
しやす"といふことと、アルコキシケル基
が"分子量"を"アミノ官能基の分子量"に
10段末行、"アミン等"を"アミン等の官能基の分子量"に訂正す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.